

REVISIÓN

REVISTA DE METALURGIA, 42 (4)
JULIO-AGOSTO, 299-317, 2006
ISSN: 0034-8570

Revisión sobre la corrosión de tubos sobrecalentadores en plantas de biomasa*

C. Berlanga-Labari** y J. Fernández-Carrasquilla**

Resumen

En el diseño de plantas de biomasa es muy importante tener en cuenta la temperatura del vapor para no tener problemas de corrosión. Esto, es debido al alto contenido de potasio y cloro que tienen la mayoría de los biocombustibles y, en especial, la paja de cereal. El objetivo de esta revisión es condensar el conocimiento actual sobre la corrosión de los sobrecalentadores a altas temperaturas provocada por compuestos clorados en plantas de biomasa. El cloro puede causar corrosión acelerada debido a la pérdida de metal del sobrecalentador, ataque interno y formación de capas de óxidos no adherentes. Los problemas de corrosión más severos en una caldera de biomasa se producen en los depósitos formados sobre los tubos sobrecalentadores. En la primera parte de esta revisión, se describen los mecanismos de corrosión propuestos en función de las condiciones de trabajo predominantes en la caldera. La segunda parte, se centra en revisar los estudios realizados para comprobar el comportamiento de los materiales mediante ensayos realizados en la caldera y en el laboratorio. En primer lugar, se describen las investigaciones realizadas sobre aleaciones convencionales y después las realizadas sobre las aleaciones desarrolladas en los últimos años y recubrimientos.

Palabras clave

Corrosión a altas temperaturas. Corrosión por depósitos. Corrosión gaseosa. Biomasa. Sobrecalentadores.

Review about corrosion of superheaters tubes in biomass plants

Abstract

The design of new biomass-fired power plants with increased steam temperature raises concerns of high-temperature corrosion. The high potassium and chlorine contents in many biomasses, specially in wheat straw, are potentially harmful elements with regard to corrosion. Chlorine may cause accelerated corrosion resulting in increased oxidation, metal wastage, internal attack, void formations, and loose non-adherent scales. The most severe corrosion problems in biomass-fired systems are expected to occur due to Cl-rich deposits formed on superheater tubes. In the first part of this revision the corrosion mechanism proposed are described in function of the conditions and compounds involved. The second part is focused on the behaviour of the materials tested so far in the boiler and in the laboratory. First the traditional commercial alloys are studied and secondly the new alloys and the coatings.

Keywords

High temperature corrosion. Deposits corrosion. Gaseous corrosion. Biomass. Superheater.

* Trabajo recibido el día 16 de diciembre de 2005 y aceptado en su forma final el día 19 de junio de 2006.

** Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales. Universidad Pública de Navarra. Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona, Navarra, España.

1. INTRODUCCIÓN

La preocupación de los últimos años por el calentamiento global, ha hecho crecer el interés por las fuentes de energías neutrales a efectos de $\text{CO}_2(\text{g})$, es decir, que liberan en su combustión la misma cantidad de $\text{CO}_2(\text{g})$ que la que acumulan durante su crecimiento. Esto ha provocado el empleo de la biomasa como combustible en las plantas generadoras de energía. Una característica muy importante de la biomasa y que va a ser clave para su desarrollo a escala industrial, es el hecho de que la fracción inorgánica del combustible causa graves problemas de deposición y corrosión, principalmente en los tubos sobrecalentadores. Los materiales de las primeras calderas de biomasa no sufrieron grandes problemas de corrosión, debido a que la temperatura de los tubos sobrecalentadores se mantenía baja (por debajo de 450°C). Esta decisión se tomó en base a la experiencia previa adquirida en las primeras plantas incineradoras de residuos, donde tuvieron graves problemas de corrosión originados por las especies cloradas provenientes principalmente de la combustión del PVC. Sin embargo, la tendencia a aumentar la temperatura del vapor de los sobrecalentadores para incrementar la eficiencia de la planta de biomasa, ha introducido problemas potenciales y reales de corrosión a altas temperaturas. En la corrosión de los tubos sobrecalentadores influyen varios factores de los que cabe destacar los siguientes: temperatura del metal y de los gases de la caldera, material del tubo y composición química de los depósitos formados sobre los sobrecalentadores.

La biomasa incluye una gran variedad de combustibles de diferente composición química y características físicas que afectan a la combustión. Los residuos madereros tienen poca fracción de cenizas y raras veces causan problemas en las calderas, mientras que la paja de cereal y los cultivos herbáceos contienen altas concentraciones de metales alcalinos y cloruros. La mayor parte de combustibles de biomasa presentan baja concentración de azufre en comparación con el carbón. Baxter *et al.*^[1] analizaron once tipos diferentes de biomasa y obtuvieron concentraciones de potasio entre 0,33% y 1,66% (sobre base seca) y contenidos en cloruros entre 0,025% y 2% (base seca) para los once tipos. Sander^[2] informó sobre contenidos de potasio de 0,2-1,9% (base seca), cloruros entre 0,1-1% (base seca), y azufre entre 0,1-0,2% (base seca) (Tabla I) en paja de cereal procedente de Dinamarca. Es importante resaltar que una concentración de 0,1% de cloruros en la biomasa se corresponde aproximadamente con 100 ppm de cloro en la fase gaseosa. En la biomasa, los metales alcalinos se encuentran asociados, bien químicamente a la parte

Tabla I. Composición (%) típica de la paja de cereal^[2]

Table I. Typical chemical (%) composition of the straw^[2]

	Valor medio	Desviación
	4,5	2-7
Cenizas	78	75-81
Hidrógeno	5,9	5,4-6,4
Nitrógeno	0,7	0,3-1,5
Carbono	47,5	47-48
Azufre	0,15	0,1-0,2
Cloro	0,4	0,1-1,1
Potasio	1,0	0,2-1,9
Silicio	0,8	0,1-1,5
Fósforo	0,08	0,03-0,2
Sodio	0,05	0,03-0,09
Magnesio	0,07	0,003-0,13
Calcio	0,4	0,2-0,5
Aluminio	0,005	0,002-0,12
Hierro	0,01	0,01-0,05

orgánica ó bien como sales simples; esto significa que se pueden liberar fácilmente a la fase gaseosa durante la combustión. El azufre y el cloro tienen una gran influencia en el comportamiento termodinámico del potasio durante la combustión de la biomasa. En general, el cloro incrementa la volatilidad del potasio, que se encuentra principalmente como $\text{KCl}(\text{g})$ y $\text{KOH}(\text{g})$ en la fase gaseosa. A las temperaturas de trabajo de los sobrecalentadores, el potasio condensa como sulfato, cloruro y silicato formando depósitos sobre los tubos. El sulfato de potasio es la única fase sólida estable siempre que exista suficiente cantidad de azufre en el sistema. Diferentes investigadores^[3 y 4] han estudiado las características de la termodinámica de los metales alcalinos cuando se quema paja. En la figura 1, se observa un esquema de la química del potasio, azufre y cloro en una caldera de biomasa.

Normalmente, los depósitos de biomasa tienen un alto contenido en potasio, silicio y calcio, pero también pueden ser ricos en azufre y cloro. Las plantas cuyo biocombustible es paja, producen depósitos con un alto contenido en cloro. Baxter *et al.*^[1] han encontrado contenidos de cloruros de 23-26% en depósitos de sobrecalentadores de dos plantas de biomasa. El cloro puede influir de muchas formas en la corrosión de los tubos sobrecalentadores. Los gases procedentes de la combustión aceleran la oxidación de las aleaciones; a este mecanismo se le conoce como oxidación activa. Esos gases pueden también influenciar en la corrosión causada por otros mecanismos, como la corrosión de los sobrecalentadores por sulfatos alcalinos fundidos. El cloro puede, también, depositarse en los tubos sobrecalentadores, como cloruro, e influir en la corrosión. En definitiva, se puede originar co-

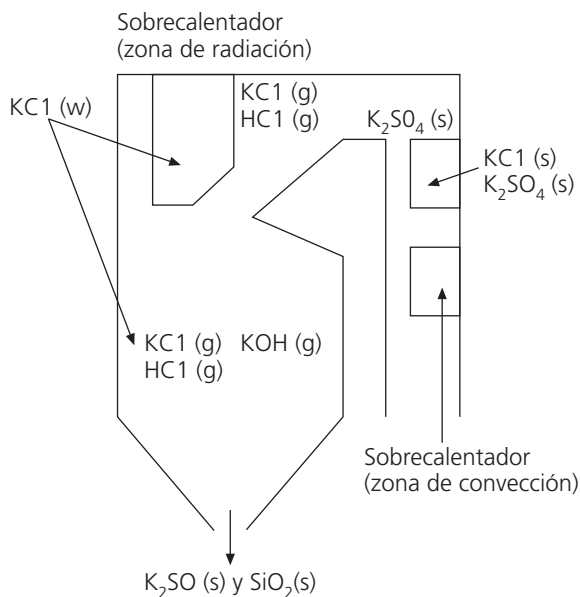


Figura 1. Trayectoria del potasio, azufre y cloro en una planta de biomasa.

Figure 1. Principal pathways of potassium, sulphur and chlorine in a biomass-fired boiler.

rosión bien por componentes de la fase gaseosa, bien por los efectos de los depósitos sobre los tubos sobrecalentadores ó por una combinación de ambos.

Esta revisión se centra en el estudio de la corrosión de tubos sobrecalentadores en plantas de biomasa, especialmente en aquellas que utilizan paja de

cereal como biocombustible, exclusivamente ó mezclada con carbón; esto último se conoce como co-combustión. Hay que tener en cuenta que en los primeros estudios se empezó a utilizar la biomasa mezclada con carbón en pequeñas cantidades (hasta un 20%) con objeto de aprovechar las centrales térmicas existentes y de esta forma empezar a utilizar la biomasa de una forma más económica.

En una primera parte, se describen los mecanismos de corrosión propuestos en la bibliografía en función de las condiciones predominantes en la caldera. En esta parte, también se citan estudios realizados en plantas incineradoras de residuos urbanos debido a que éstas fueron las primeras en sufrir ataques por especies cloradas. Finalmente, se ha considerado oportuno realizar una pequeña descripción sobre la corrosión en centrales térmicas de carbón debido a que existen ciertas similitudes en el mecanismo de corrosión de la biomasa, especialmente en el caso de los carbones con alto contenido en cloro. En la segunda parte de la revisión, se describen los estudios realizados tanto con aleaciones comerciales como con nuevas aleaciones y recubrimientos. Finalmente, se dedica un breve capítulo a la modelización del comportamiento de los sobrecalentadores.

2. ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE LOS ÓXIDOS Y CLORUROS METÁLICOS

A partir de los diagramas de Ellingham-Pourbaix (Fig. 2) se puede explicar la estabilidad de los óxi-

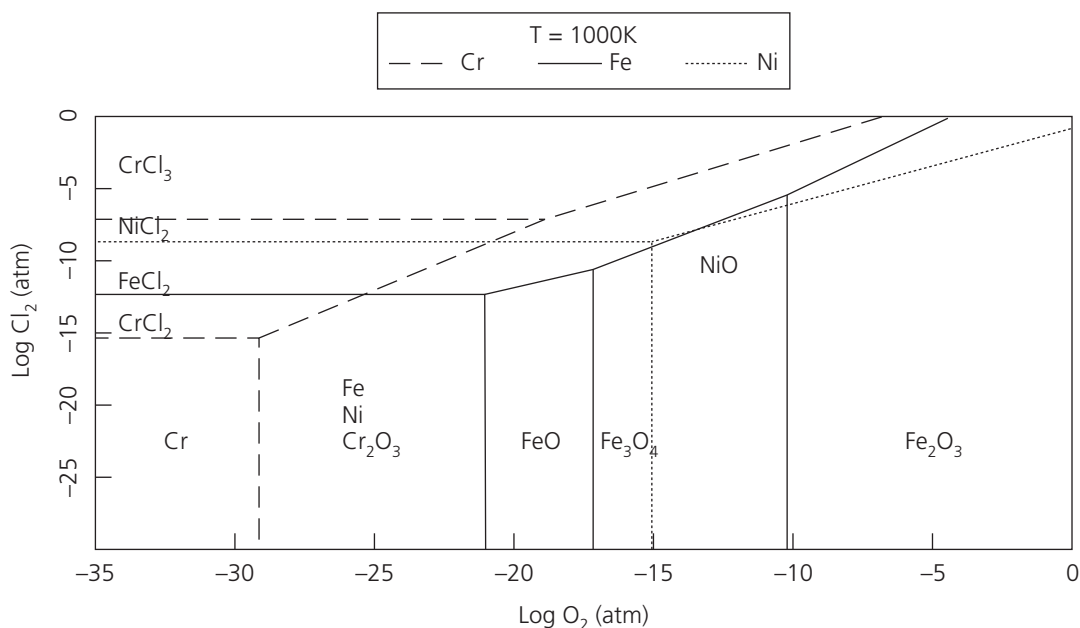


Figura 2. Diagrama de estabilidad del Ni, Cr y Fe en función de las presiones parciales de $Cl_2(g)$ y $O_2(g)$.

Figure 2. Stability diagram of Fe, Ni, Cr in function of partial pressures of $Cl_2(g)$ and $O_2(g)$.

Tabla II. Puntos de Fusión (T_m) y temperatura (T_4) a la cual la presión de vapor del cloruro es igual a 10^{-4} atm

Table II. Melting point and temperature at which the chloride vapour pressure is equal to 10^{-4} atm.

Compuesto	T_m (°C)	T_4 (°C)
$FeCl_3$	676	536
$FeCl_2$	303	167
$NiCl_2$	1.030	607
$CrCl_2$	820	741
$CrCl_3$	1.150	611

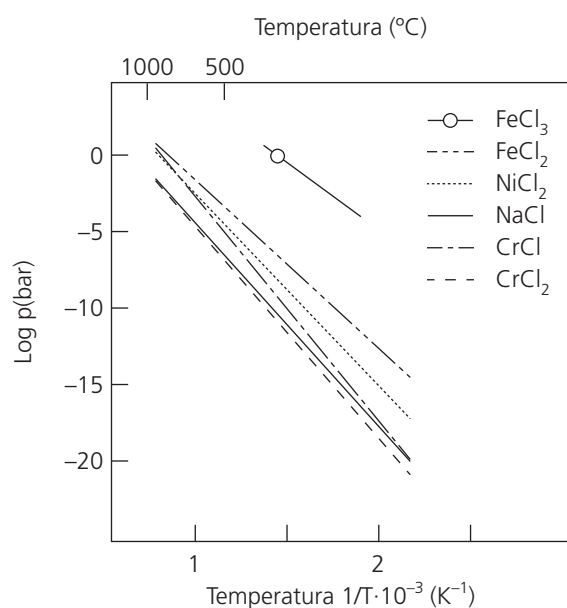
**Figura 3.** Presión de vapor de cloruros metálicos en función de la temperatura.

Figure 3. Metals chlorides vapour pressures in function of the temperature.

dos y cloruros metálicos en términos de presiones parciales de cloro y oxígeno a una temperatura de 1.000 K. Estos diagramas proporcionan información sobre qué productos de oxidación serán termodinámicamente estables en función de las presiones parciales de $O_2(g)$ y $Cl_2(g)$. Se observa que, a bajas presiones parciales de $Cl_2(g)$ y moderadas de $O_2(g)$, varios óxidos metálicos son estables. Por otra parte, a altas presiones de $Cl_2(g)$ y bajas presiones de $O_2(g)$ los cloruros metálicos presentan estabilidad.

Aunque los cloruros metálicos son sólidos a las temperaturas de trabajo de los sobrecalentadores, se caracterizan por tener una presión de vapor significativamente alta, incluso a bajas temperaturas, lo cual puede conducir a su vaporización y rápida pérdida del metal en la superficie. Se ha sugerido que la vola-

tilización puede contribuir al mecanismo de corrosión cuando la presión de vapor de las especies excede de 10^{-6} atm^[5]. Varios autores aseguran que la volatilización puede ser el mecanismo de corrosión dominante si la presión de vapor excede de 10^{-4} atm^[6 y 7]. Las velocidades del mecanismo de oxidación/cloración pueden ser sustancialmente aceleradas si se forman cloruros líquidos, los cuales pueden causar un efecto fundente en la capa de óxido. Los cloruros metálicos líquidos estarán presentes en un rango de temperatura estrecho, justo por encima del punto de fusión de los cloruros metálicos. A temperaturas más altas los cloruros metálicos se evaporan.

En la tabla II se muestran los puntos de fusión y las temperaturas a las cuales las presiones de vapor de cloruros metálicos alcanzan 10^{-4} atm para varios compuestos. La Figura 3 muestra las presiones de vapor de los cloruros metálicos en función de la temperatura.

3. CORROSIÓN ASOCIADA A ESPECIES CLORADAS GASEOSAS

La presencia de $Cl_2(g)$ y $HCl(g)$ en la fase gas acelera la velocidad de corrosión de las aleaciones utilizadas para sobrecalentadores. Cuando este fenómeno ocurre en ambientes oxidantes se le conoce como oxidación activa. Numerosos estudios han abordado la influencia de los gases $Cl_2(g)$ y $HCl(g)$ en la corrosión a altas temperaturas de diferentes aleaciones^[8-16]. Se acepta, generalmente, que las especies cloradas pueden producir una rotura de la capa de óxido protectora de la superficie. El mecanismo propuesto en la bibliografía incluye la corrosión causada por el $Cl_2(g)$ ó $HCl(g)$ y la corrosión causada por el $NaCl(g)$. Ambos mecanismos se van a discutir, separadamente, en esta revisión.

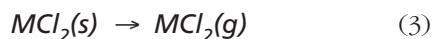
3.1. Corrosión causada por el $Cl_2(g)$ y el $HCl(g)$

El ataque corrosivo en fase gaseosa puede ser causado por varios compuestos que contienen cloro, siendo los más comunes el $HCl(g)$ y el $Cl_2(g)$. El $HCl(g)$ es la especie clorada dominante en el gas de la caldera, pero el $Cl_2(g)$ puede estar presente a altas temperaturas, en ausencia de humedad. Además, el $Cl_2(g)$ se puede formar en ambientes reductores por descomposición térmica del $HCl(g)$ ^[6].

3.1.1. Condiciones oxidantes

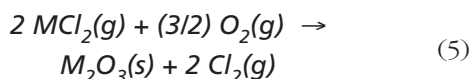
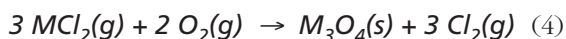
Cuando un acero se expone a un ambiente oxidante a altas temperaturas, el metal se oxida gradualmente

a óxidos termodinámicamente estables formando una capa de óxido adyacente al metal. Esta capa de óxido es densa y poco porosa, lo cual proporciona una barrera para la posterior difusión de oxígeno así como del resto de especies gaseosas hacia el metal. De esta forma, la cinética de oxidación metálica se ajusta a una ley parabólica. Sin embargo, el cloro tiene la capacidad de penetrar en la capa de óxido protectora. El $\text{Cl}_2(\text{g})$ difunde a través de la capa de óxido, presumiblemente a través de poros y grietas, hacia la intercara metal/óxido donde reacciona con la aleación para formar cloruros metálicos. En la intercara metal/óxido, existe un potencial de oxígeno muy bajo ya que se consume $\text{O}_2(\text{g})$ para producir óxidos metálicos. A bajos potenciales de oxígeno, los cloruros metálicos volátiles tales como el $\text{FeCl}_2(\text{s})$ y $\text{CrCl}_2(\text{s})$ son termodinámicamente estables (Fig. 2). El $\text{HCl}(\text{g})$ y/o $\text{Cl}_2(\text{g})$ pueden reaccionar con el metal según la reacción (1) para formar cloruros metálicos. Los metales pueden, también, reaccionar directamente con el $\text{HCl}(\text{g})$ según la reacción (2). Los cloruros metálicos tienen una presión de vapor alta en la intercara metal/óxido y tiene lugar una evaporación continua (Reacción (3)).



donde, M {Fe, Cr, Ni}²⁺.

Estos cloruros metálicos volátiles pueden difundir a través de la capa de óxido. La concentración de oxígeno se incrementa con el aumento de la distancia desde el metal hasta el gas circulante (gas proveniente de la combustión de la biomasa), conduciendo a la oxidación de los cloruros metálicos gaseosos a óxidos metálicos sólidos. Los óxidos resultantes, que precipitan a partir de esta reacción en fase gas, forman una capa de óxido poco adherida que no proporciona protección contra futuros ataques. De esta forma, la corrosión por cloro es, a menudo, gobernada por una cinética que se ajusta a una relación lineal.



Las reacciones 4 y 5 muestran que el cloro es liberado y puede difundir al gas circulante ó volver a la superficie metálica y, de esta forma, cerrar un ciclo.

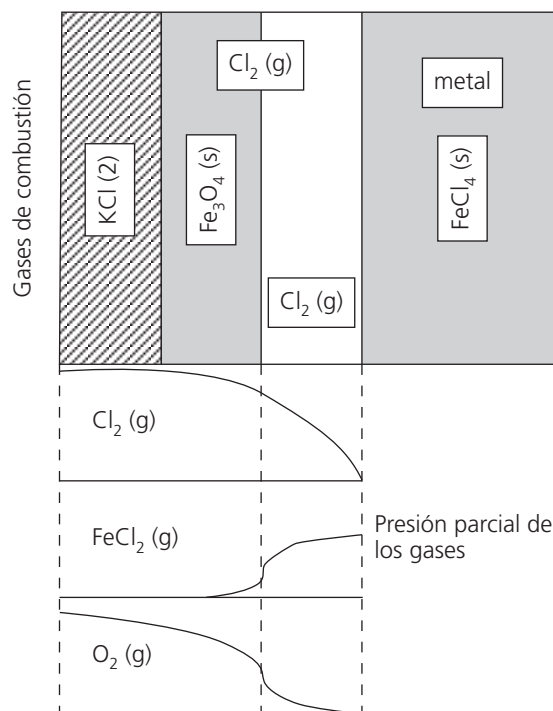
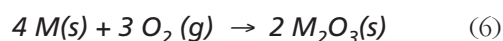


Figura 4. Dibujo esquemático del mecanismo de corrosión de oxidación activa.

Figure 4. Schematic drawing of the corrosion mechanics of the active oxidation.

En la figura 4 se representa el mecanismo de corrosión de una forma gráfica. Este ciclo supone un transporte continuo de los metales fuera de la superficie metálica hacia presiones parciales de oxígeno más altas con poco consumo de cloro. La reacción neta es



Se cree que la difusión del gas a través de la capa de óxido es la etapa que controla la velocidad en el proceso de corrosión. Grabke *et al.*^[12] sugieren que la velocidad viene controlada por la difusión de los cloruros metálicos hacia el exterior a través de la capa porosa. Afirman que la penetración de especies cloradas a través de la capa de óxido aún no está explicada totalmente. La oxidación activa comienza casi sin tiempo de incubación después de la introducción del componente clorado y los citados autores argumentan que ni la difusión en estado sólido ni en el límite de grano, así como la difusión molecular a través de poros y grietas de la capa, son suficientemente rápidos para explicar los resultados obtenidos. Se concluye que, de alguna forma, el cloro por sí mismo debe afectar a la creación de caminos de difusión rápidos, posiblemente a través de ranuras y fisuras en los límites de grano^[12].

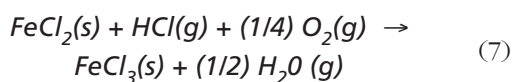
3.1.2. Condiciones reductoras

En las reacciones de combustión, la existencia de atmósferas reductoras indica que la combustión se ha producido en condiciones no estequiométricas respecto a la cantidad de aire, lo cual no es habitual en las calderas modernas. Las plantas de biomasa se consideran un caso particular debido a que el gran espesor de los depósitos que se forman sobre los sobrecalentadores impide el libre acceso de oxígeno a los mismos favoreciendo, así, la aparición de atmósferas reductoras debajo de dichos depósitos.

En ambientes reductores, donde no hay óxidos o son discontinuos, los cloruros metálicos se pueden formar directamente en la superficie del metal, como se observa en la reacción (1).

La velocidad de corrosión depende, de modo importante, de la temperatura ya que está gobernada por la volatilización de los cloruros metálicos. La velocidad de corrosión del hierro en $\text{HCl(g)}/\text{N}_2\text{(g)}$ está descrita por Chang y Wei^[13]. A temperaturas por debajo de 500° C, la corrosión tiene una cinética parabólica debido a la formación de una capa protectora de cloruro de hierro sobre el metal. A más altas temperaturas, el peso incrementa, primero parabólicamente, seguido de una disminución lineal, con el tiempo.

Ihara *et al.*^[14] hallaron que añadiendo oxígeno al HCl(g) se acelera mucho la corrosión del hierro metal, debido a la formación y sublimación de cloruros férricos de bajo punto de fusión (FeCl_3). Por el contrario, Harb *et al.*^[15], han observado que la velocidad de corrosión del hierro por el HCl(g) fue más alta bajo condiciones reductoras, debido a la ausencia de una capa protectora de óxido en la superficie del hierro metal. Concluyeron que la velocidad de la reacción aumentaba considerablemente cuando se añadía un 2% de CO(g) y, después, permanecía constante a medida que se aumentaba la concentración de CO(g) (hasta un 10%).



3.2. Corrosión asociada al NaCl(g)

Hossain y Saunders^[16] estudiaron la corrosión de aleaciones de Ni-Cr-Al en presencia de 500 ppm de vapor de NaCl en aire, a 850° C. Los autores concluyeron que el NaCl en fase vapor podía causar la rotura de las capas de óxido protectoras, principalmente de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)}$. El vapor de NaCl causó un insignificante aumento de la velocidad de oxidación, comparado con respecto a una atmósfera compuesta sólo por aire. En el mecanismo de corrosión se for-

ma $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$. El cloro liberado puede, posteriormente, reaccionar con la aleación para formar cloruros de cromo y níquel.

4. MECANISMOS DE CORROSIÓN POR DEPÓSITOS COMPUESTOS POR CLORO

La presencia de cloruros en los depósitos se puede resumir, básicamente, en dos formas:

- Por generación de altas presiones parciales de especies cloradas que se generan en el depósito cerca de la superficie metálica, causando un mecanismo de corrosión similar al del ataque en fase gaseosa. La generación de especies cloradas gaseosas podría originarse a partir de la sulfatación de cloruros alcalinos o por reacción entre cloruros del depósito y la capa de óxido del metal.
- Los cloruros en el depósito forman eutécticos a bajas temperaturas y causan la fusión de la capa de óxido.

Existe consenso entre los investigadores en que la presencia de cloruros alcalinos produce altas velocidades de corrosión muy por debajo del punto de fusión de las sales puras. Alexander^[17] encontró que los cloruros alcalinos incrementaban significativamente la velocidad de oxidación, tanto de aceros austeníticos como de ferríticos, a temperaturas por encima de 400° C. Alexander^[17] ensayó aceros 9/4 Cr-1Mo en diferentes sales, en aire, a 600° C hasta 1.000 h. Los resultados se muestran en la figura 5.

Las primeras investigaciones se centraron en ver el efecto del NaCl(s) en las aleaciones, ya que este era el componente principal de los depósitos formados durante la combustión del carbón. Aunque, en las plantas de biomasa, el componente principal de los depósitos es el KCl(s) , los estudios realizados con el NaCl(s) son válidos ya que, químicamente, son dos compuestos similares. Hancock^[18] describe cómo la deposición de NaCl(s) puede causar agrietamiento de la capa de óxido si las partículas de sal permanecen en contacto con la superficie de dichas capas a 700° C. Grabke *et al.*^[12] realizaron experimentos de corrosión con NaCl(s) puro y cenizas volantes provenientes de la combustión de una planta incineradora de residuos y las depositaron sobre diferentes tipos de acero. Encontraron que la adición de NaCl(s) encima del acero causaba oxidación activa a 500° C y que la velocidad de corrosión era proporcional al área cubierta con NaCl(s) , lo cual está muy por debajo del punto de fusión del NaCl(s) (801° C). Demostraron que la temperatura tiene una gran influencia en la ganancia de masa. A 450° C, la velocidad de oxidación es bastante pequeña, aunque se incrementa a más altas temperaturas.

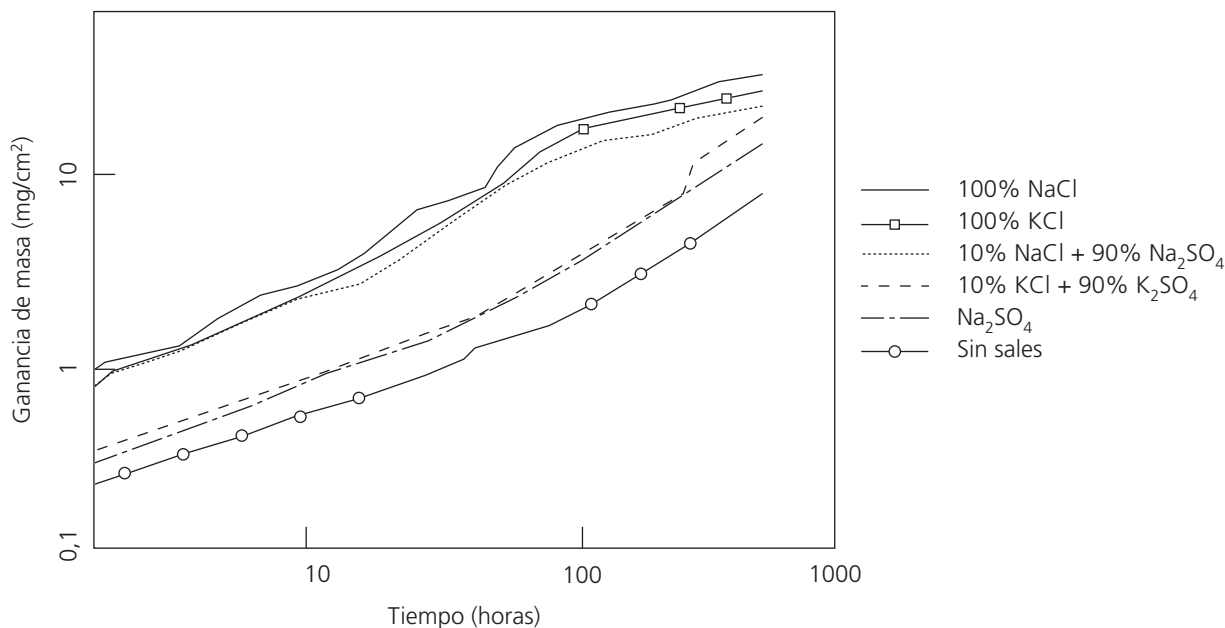


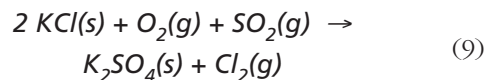
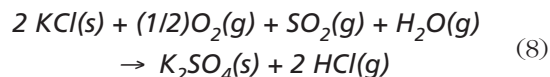
Figura 5. Efecto de diferentes recubrimientos salinos en el comportamiento del acero 9Cr-1Mo en aire a 600° C.

Figure 5. Effect of different coatings in oxidation of 9Cr-1Mo steel at 600° C.

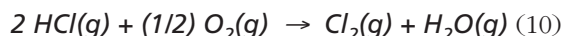
A 450° C, la velocidad de corrosión sigue una ley parabólica mientras que, a 650° C, la velocidad de corrosión muestra una relación casi lineal. Más recientemente, Wang *et al.* han realizado una serie de trabajos^[19-25], ensayando aceros inoxidable austeníticos y ferríticos con mezclas de NaCl(s) y Na₂SO₄(s) en diferentes proporciones. Estos investigadores resaltaron que para una acero inoxidable AISI 310, la corrosión más elevada tenía lugar con una mezcla de 75% de NaCl(s) y 25% de Na₂SO₄(s)^[19]. También, observaron que la presencia de NaCl(s) aceleraba la oxidación de una aleación de Fe-Mn(30,1%)-Al(6,9%)^[20]. Finalmente, concluyeron que el NaCl(s) aumentaba la oxidación de las aleaciones por reacciones de oxicloración, ya que esas provocaban la formación de una capa de óxido porosa^[21].

4.1. Sulfatación de los cloruros alcalinos dentro de los depósitos

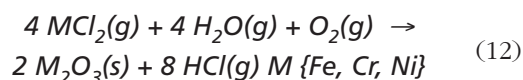
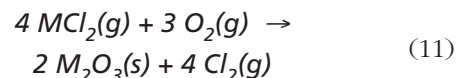
Muchos autores sugieren que la sulfatación de los cloruros alcalinos en los depósitos los convierte en los responsables del aumento de la corrosión^[15 y 26-32]. Los cloruros de potasio depositados reaccionan con el SO₂(g) y/o el SO₃(g) formando sulfatos de potasio, lo cual está de acuerdo con la termodinámica de la reacción. Las reacciones de sulfatación pueden ser descritas por las reacciones (8) y (9), donde, el HCl(g) se forma preferiblemente en presencia de vapor de agua:



El HCl(g) difunde hacia la superficie para formar cloruros metálicos volátiles, FeCl₂(s) ó CrCl₂(s). El HCl(g) también puede ser oxidado a Cl₂(g) según la reacción (10):



Una parte del producto MCl₂(g) difunde a través del depósito hacia áreas con más altas presiones de O₂(g) donde el MCl₂(g) puede reaccionar con el O₂(g) para formar óxidos metálicos por las reacciones (11) y (12):



Debido a estas reacciones, el HCl(g) ó el Cl₂(g) son liberados y pueden difundir de nuevo hacia la superficie metálica, reforzando el proceso. De esta manera, la reacción neta conduce a un transporte

continuo del metal desde la intercara metal-óxido hasta zonas de mayor presión parcial de oxígeno en el gas circulante. Después de la sulfatación, el mecanismo de corrosión es similar al descrito en la Sección 3.1.1 para el ataque por cloro en fase gaseosa. Por este mecanismo, se pueden originar altas presiones parciales de cloro cerca de la superficie metálica, incluso, cuando la concentración de cloro en la atmósfera de la caldera es baja.

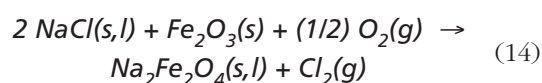
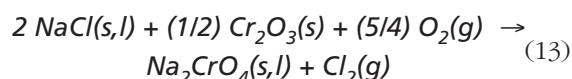
Grake *et al.*^[12] han argumentado que la sulfatación de cloruros alcalinos tiene lugar, principalmente, cerca de la superficie exterior del depósito, y que la mayor parte del cloro formado en la reacción (11) se pierde en la atmósfera de la caldera y, por tanto, sólo una pequeña parte difunde hacia la superficie metálica. La sulfatación en fase sólida puede tener lugar por medio del $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{SO}_3(\text{g})$ siendo, esta última, la vía más rápida. En la composición del gas de la caldera sólo existen pequeñas concentraciones de $\text{SO}_3(\text{g})$; sin embargo, el $\text{SO}_3(\text{g})$ se puede formar dentro del depósito por acción catalítica del $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ presente en la capa de óxido. Esto podría ser la causa de que la sulfatación tuviera lugar en la parte interna del depósito, liberando especies cloradas muy cerca del metal.

Miller *et al.*^[33] han informado sobre unos experimentos de laboratorio en los que tres aceros (ASTM A-106, ASTM A 213-T11 y AISI 321) cubiertos con sales alcalinas fueron expuestos a una atmósfera sintética compuesta por 250 ppm de $\text{SO}_2(\text{g})$, 80% $\text{Ar}(\text{g})$, 10% $\text{CO}_2(\text{g})$ y 10% $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, durante tiempos de hasta 50 h. Encontraron que el NaCl en presencia del gas era una mezcla muy corrosiva para los aceros y que la eliminación de $\text{SO}_2(\text{g})$ del gas hacía disminuir mucho la intensidad de corrosión. Detectaron sulfato como producto de corrosión de las muestras que tenían NaCl(s) como depósito y $\text{SO}_2(\text{g})$ en el gas, lo cual indica que la reacción con el $\text{SO}_2(\text{g})$ es importante ya que es la única fuente de azufre. Demostraron que existe sinergia entre el $\text{SO}_2(\text{g})$ y el NaCl(s), ya que la corrosión es más elevada cuando el depósito de NaCl(s) está presente junto con $\text{SO}_2(\text{g})$, siendo menor cuando se suman sus efectos individualmente. Vaughan *et al.*^[34] aseguraron que la presencia de cloro en los residuos era responsable de la severa corrosión en incineradoras de residuos. Recogieron depósitos con un contenido en cloro de 21-27%. Conforme los depósitos envejecían, la cantidad de cloro disminuía ya que los cloruros eran transformados en sulfatos. Estas investigaciones concuerdan con los resultados dados por Salmeneja *et al.*^[35], que encontraron alto nivel de corrosión en secciones de sobrecalentadores de una caldera de lecho fluidizado que utilizaba cortezas de madera con alto contenido en cloruros. La causa de la corrosión fue una elevada concentración de KCl(s) que se

sulfató en los depósitos a lo largo del tiempo. Estos hallazgos son similares a los de Gotthjaelp *et al.*^[31] que encontraron que la presencia de gases agresivos (200 ppm HCl(g), 300 ppm $\text{SO}_2(\text{g})$ en condiciones oxidantes) y depósitos de cenizas (consistentes básicamente en KCl(s) y $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$) incrementan la velocidad de corrosión de una forma sinérgica. En el mismo estudio, Gotthjaelp *et al.*^[31] encontraron que la sulfatación del KCl(s) en el depósito por $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ es la iniciación de la reacción del mecanismo de oxidación activa, porque la sulfatación sólo puede ocurrir cuando tanto los depósitos como los gases agresivos están presentes.

4.2. Reacción entre las especies cloradas del depósito y los óxidos metálicos

En vez de que el $\text{Cl}_2(\text{g})$ se genere por sulfatación de cloruros alcalinos, Spiegel y Grabke^[36] sugieren que los cloruros alcalinos reaccionan con la capa de óxidos según las siguientes reacciones:



Ambas reacciones dan como resultado altas presiones de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y el mecanismo de corrosión puede ser descrito como en la sección anterior.

5. REACCIONES DEBIDAS A COMPUESTOS CLORADOS FUNDIDOS

El KCl(s) tiene un punto de fusión de 774° C pero, junto con otras sustancias, puede formar eutécticos a temperaturas bastante más bajas. Las fases fundidas incrementan la velocidad de corrosión y la presencia de una fase fundida es normalmente necesaria para que existan altas velocidades de corrosión. Kofstad^[37] da dos razones principales para esto:

- Las reacciones químicas suelen ser más rápidas en fase líquida que en una reacción sólido-sólido.
- Una fase líquida proporciona un electrolito o una vía para la transferencia de carga iónica.

El cloruro de potasio también puede formar eutécticos con bajos puntos de fusión, con diferentes especies químicas. Una temperatura eutéctica importante (694° C) es la que se origina en la mezcla de cloruro de potasio y el sulfato de potasio (Fig. 6). Otras mezclas eutécticas destacables son las formadas entre el KCl(s) con el $\text{FeCl}_2(\text{s})$ y el $\text{CrCl}_2(\text{s})$, a temperaturas

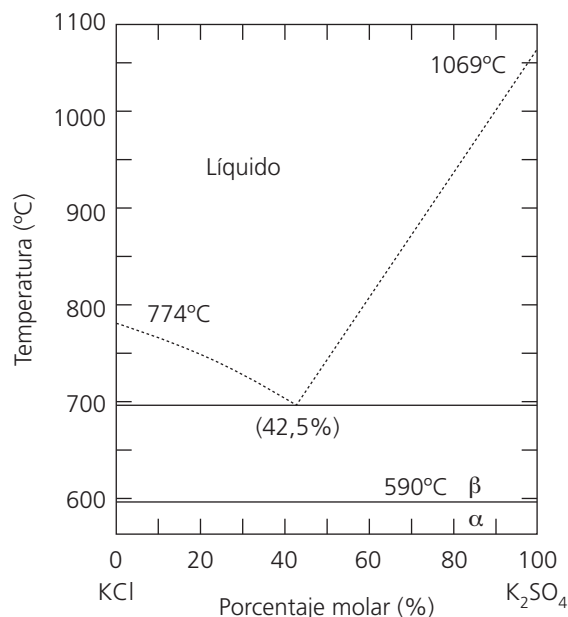
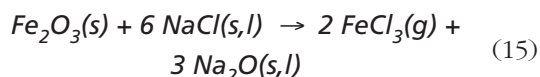


Figura 6. Diagrama de estabilidad del KCl-K₂SO₄.

Figure 6 Stability diagram of the KCl-K₂SO₄.

entre 355° C y 470 °C, respectivamente. Finalmente, el KCl(s) forma, incluso eutécticos de más baja temperatura (202-220° C), con el FeCl₃(s). En la tabla III se muestran los puntos de fusión de las sustancias puras y la composición y temperatura de las mezclas eutécticas de los sistemas binarios de interés.

Paul y Daniel^[30] ensayaron diferentes aleaciones en el laboratorio, usando depósitos simulados y gases a 315° C. Hallaron que la rápida corrosión en presencia de cloruros fundidos se favorecía en condiciones oxidantes y se retrasaba en condiciones reductoras. Sin embargo, este efecto puede ser debido a la presencia de 1.000 ppm de SO₂(g) presente en el gas oxidante pero ausente en el reductor. Además, ambos gases circulantes contenían 1.000 ppm de HCl(g) junto con varias concentraciones de O₂(g), CO₂(g), CO(g), N₂(g), H₂(g) y H₂O(g). Los autores atribuyen sus resultados a la formación de sales fundidas de cloruros (p.ejem FeCl₂), las cuales pueden originar la disolución anódica del metal en las sales fundidas^[27]. Otsuka y Kudo^[38] sugieren que el Fe₂O₃(s) actúa como agente fundente en los cloruros fundidos que son los responsables de la corrosión en las incineradoras de residuos japonesas (Reacción (15)):



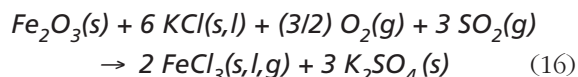
Se piensa que la reacción de corrosión del hierro y del cromo es autocatalítica debido a que sus cloruros son altamente volátiles a las temperaturas de tra-

Tabla III. Temperaturas de fusión de los compuestos puros y temperatura y composición de los eutécticos. ¹ Porcentaje (%) molar del compuesto alcalino

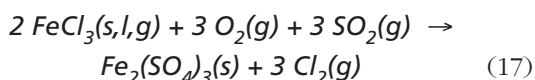
Table III. Melting temperature of the pure compounds and temperature and composition of the eutectics. ¹ Molar average (%) of the alkaline compound

	Temperatura (° C) de fusión/eutéctico	Composición del eutéctico ¹
NaCl	801	
KCl	772	
FeCl ₂	677	
FeCl ₃	300	
NaCl - FeCl ₂	370-374	56
NaCl - FeCl ₃	151	45,3
KCl - FeCl ₂	340-393	45,8-91,8
KCl - FeCl ₃	202	24-97
CrCl ₂	848	
CrCl ₃	947	
NaCl - CrCl ₂	437	53,7
NaCl - CrCl ₃	544-593	68-95
KCl - CrCl ₂	462-475	36-70
KCl - CrCl ₃	700-795	54-89
Na ₂ Cr ₂ O ₄	792	
K ₂ Cr ₂ O ₄	980	
NaCl - Na ₂ Cr ₂ O ₄	557	
KCl - Na ₂ Cr ₂ O ₄	650	68,4
Na ₂ Cr ₂ O ₇	356	
K ₂ Cr ₂ O ₇	398	
KCl - Na ₂ Cr ₂ O ₇	367	26,0

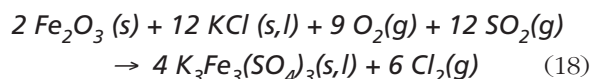
bajo de los tubos sobrecalentadores. Por el contrario, se espera que el NiO(s) sea protector ya que el producto de la reacción de disolución no es volátil y, por consiguiente, que la reacción de corrosión no puede automantenerse. Karlsson *et al.*^[39] realizaron experimentos de laboratorio con mezclas de KCl(s) con Fe(s), Fe₂O₃(s), Cr₂O₃(s), y un acero inoxidable AISI 304, respectivamente; fueron calentadas en la presencia de una mezcla 1:1 de SO₂(g) y O₂(g). Observaron que la mezcla de Fe₂O₃(s) y KCl(s) empezó a reaccionar con el gas a 310° C y la velocidad de reacción se incrementó con la temperatura hasta, aproximadamente 500° C; por encima de esta temperatura la reacción disminuyó en el rango de 500-650° C. En ausencia de SO₂(g) no se observaba reacción. La difracción de rayos X reveló la presencia de K₃Fe(SO₄)₄(s) aunque no se detectó FeCl₃(s) en cantidades importantes. Los autores sugieren que la corrosión es causada por la presencia de FeCl₃ líquido (Reacción (16)):



El FeCl_3 puede reaccionar con el $\text{SO}_2(g)$ y el $\text{O}_2(g)$ para formar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s)$ según la reacción (17), lo cual puede explicar la ausencia de $\text{FeCl}_3(s)$ en los productos de corrosión. El $\text{FeCl}_3(s)$ tiene una temperatura de fusión baja (310°C) y una presión de vapor alta:



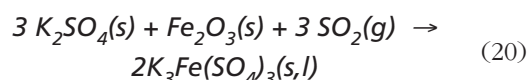
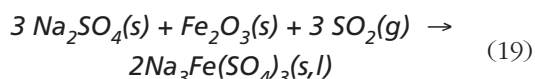
Las reacciones (16) y (17) se pueden combinar para dar la reacción (18):



Shinata *et al.* investigaron^[27, 40 y 41] el efecto del $\text{NaCl}(s)$ con el cromo, (aleaciones cromo-níquel y aceros inoxidable). Concluyeron que la presencia de $\text{NaCl}(s)$ en ambientes oxidantes acelera la oxidación del cromo y del acero inoxidable.

6. CORROSIÓN POR SULFATOS FUNDIDOS EN PLANTAS TÉRMICAS

La forma más común de corrosión acelerada en los sobrecalentadores de plantas térmicas, es debida a la presencia de trisulfatos alcalinos. En los depósitos que se adhieren a los sobrecalentadores, es corriente encontrar una capa blanca interior rica en sulfato de sodio, especialmente cuando se utilizan carbones de baja calidad. Los sulfatos alcalinos depositados reaccionan con el $\text{SO}_2(g)$ y el $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ para formar trisulfatos alcalinos de hierro en forma líquida (Reacciones (19) y (20)):



La formación de trisulfatos alcalinos de hierro requiere una relativamente alta concentración de $\text{SO}_3(g)$, generado por oxidación heterogénea de $\text{SO}_2(g)$ dentro del depósito, es decir, el $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ cataliza la oxidación del $\text{SO}_2(g)$ a $\text{SO}_3(g)$. La corrosión originada por trisulfatos alcalinos está suficientemente descrita en la bibliografía por Harb^[15], Kofstad^[37], Cutler^[43] y Raap^[44].

7. MATERIALES UTILIZADOS EN TUBOS SOBRECALENTADORES DE PLANTAS DE BIOMASA

7.1. Introducción a los estudios experimentales

El estudio de la corrosión de los sobrecalentadores en plantas de biomasa empezó, aproximadamente hace una década. Aunque en Suecia se realizó algún estudio en los años 70 con residuos provenientes de la industria de la madera, fue, realmente, Dinamarca el país pionero en este tipo de investigaciones, debido a que decidió en el año 1990 disminuir en un 20% las emisiones de $\text{CO}_2(g)$ para el año 2005. Actualmente existen varios grupos de investigación en Europa trabajando en este tema. Una característica importante en estos estudios, es la variedad de condiciones experimentales debido, principalmente, a dos factores:

- La diversidad de tipos de plantas donde se han realizado los ensayos. En concreto, existen 3 grandes tipos de plantas: Carbón Pulverizado (CP), Lecho Fluidizado Circulante (LFC) y de Parrilla Vibrante (PV).
- La diversidad de biomasa. Ya se han comentado en la primera parte de esta revisión las diferentes composiciones químicas de la biomasa y por tanto su influencia en el mecanismo de corrosión. Además, los primeros estudios trataron de introducir la biomasa mezclada con carbón en lo que se denomina co-combustión y de esta forma hacer económicamente más viable la utilización de la biomasa como combustible, al aprovechar las plantas térmicas existentes.

Respecto a la metodología de los estudios experimentales, se han realizado ensayos, tanto en plantas generadoras de energía como en laboratorio. Los primeros, se pueden realizar mediante dos formas: soldando cañas de tubos de los materiales a ensayar en los sobrecalentadores existentes ó mediante probetas de ensayo refrigeradas. Estas últimas (Fig. 7), se introducen dentro de la caldera y se enfrían con aire presurizado, en regímenes de bajo flujo de calor y con aire presurizado y agua, en regímenes de alto flujo de calor. La parte externa de las probetas está formada por anillos intercambiables de los materiales a ensayar; además, también hay anillos con termopares instalados en varias posiciones de las probetas para controlar la temperatura. Estos anillos se cierran mediante un muelle. La temperatura del metal se regula mediante el flujo de aire presurizado ó agua según las medidas que realizan los termopares.

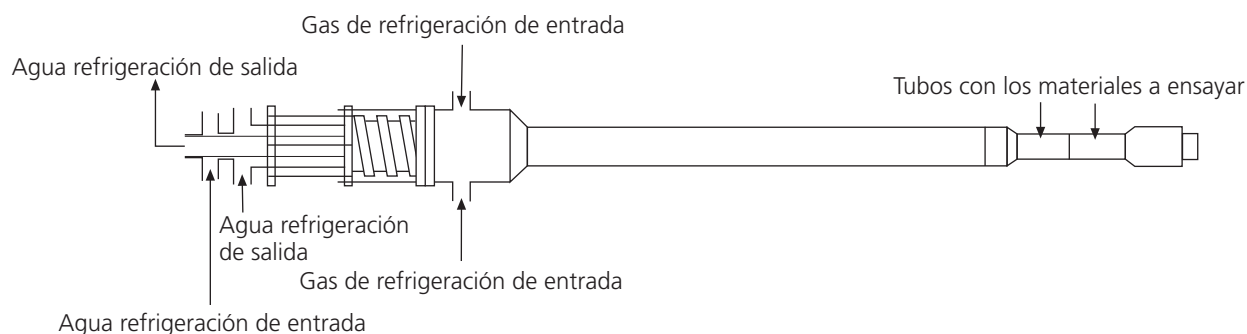


Figura 7. Probeta utilizada para realizar ensayos en calderas de biomasa.

Figure 7. Probe used for performing tests in biomass boilers.

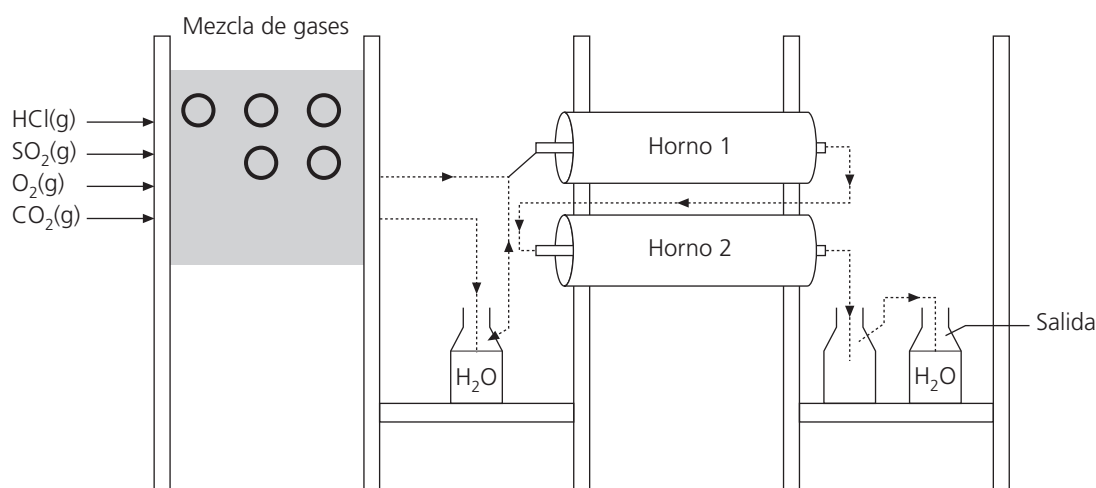


Figura 8. Montaje experimental para ensayos a escala de laboratorio.

Figure 8. Experimental setup for lab-scale corrosion experiments.

Los ensayos en laboratorio tienen como principales ventajas la flexibilidad para establecer las condiciones experimentales y que éstas son más estables y controlables que en los ensayos en planta. Un dispositivo para realizar los ensayos se observa en la figura 8. Los metales a ensayar se cubren con depósitos y se exponen a una mezcla de gas sintética de similar composición que la existente en la combustión de la biomasa y se calientan en hornos tubulares. Las muestras a ensayar se obtienen por cortes longitudinales a partir de tubos sobrealentadores con lo que se consiguen semicírculos donde se pueden poner los depósitos. Las muestras tienen aproximadamente 20 mm de longitud, 10 mm de ancho y un espesor de 3 mm. Aunque estos ensayos no están normalizados, existen unas directrices muy recomendables de la Federación Europea de la Corrosión (EFP) [45], con objeto de poder comparar los resultados entre investigadores. Un buen ejemplo de la correcta aplicación

de estas recomendaciones son los trabajos de laboratorio de Sroda *et al.* [46-50].

La oxidación cíclica es otro tipo de ensayo utilizado para comprobar el comportamiento de aleaciones a altas temperaturas en atmósferas agresivas. Higuera-Hidalgo *et al.* [51] utilizaron este ensayo para comprobar el comportamiento de un acero AISI 310. Finalmente, no hay que olvidar, la utilidad de los ensayos electroquímicos para el caso de estudios de corrosión por sales fundidas, tal y como describieron los grupos de investigación de Almeraya [52] y de Otero [53-55].

7.2. Estudio en plantas de biomasa de aleaciones comerciales

Los ingenieros de Elsam (empresa encargada del suministro eléctrico en la parte oeste de Dinamarca),

Tabla IV. Composición (%) de los materiales más comunes utilizados como sobrecalentadores en plantas de biomasa. El resto de composición pertenece al hierro. (1) Material con trazas de nitrógeno. (2) Material con trazas de boro (3). Material con un 3% de cobre. FG : grano fino y CG: grano grueso.

Table IV. Composition(%) of common superheater construction materials. The rest of the material, in addition to the elements listed in the table is iron. (1) This material contains traces of nitrogen. (2) This material contains traces of boron. (3) This material contains 3% of copper. FG: Fine Grain CG: Coarse Grain

Material	C	Cr	Ni	Mo	W	Mn	V	Nb	Ti
15Mo3	0,15			0,30		0,60			
13CrMo44	0,13	1,00		0,50					
10CrMo910	0,10	2,25		1,00		0,50			
HCM2S(1,2)	0,06	2,25		0,30	1,60		0,25	0,05	
P91(1)	0,10	9,00		1,00			0,23	0,07	
NF616(1,2)	0,10	9,00		0,50	1,80		0,20	0,06	
X20CrMoV121	0,20	12,00	0,50	1,00			0,30		
HCM12	0,10	12,00		1,00	1,00		0,25	0,05	
Esshete 1250	0,10	15,00	10,00	1,00		6,00	0,30	1,00	
X3CrNiMoN1713(1)	0,03	17,00	13,00	2,25					
TP347 CG	0,07	18,00	10,00					1,00	
TP347 FG	0,07	18,00	10,00					1,00	
Super 304H (1,3)	0,10	18,00	9,00					0,40	
NF709	0,07	20,00	25,00	1,50				0,25	0,05
HR3C(1)	0,06	25,00	20,00					0,40	
HR6W		23,00	43,00	1,00	6,00			0,20	0,10

Larsen y Henriksen, firmaron el primer artículo dedicado exclusivamente al estudio de la corrosión de sobrecalentadores en plantas de biomasa en 1996^[56]. Realizaron ensayos en tres tipos de plantas diferentes: Vestkraft (CP), de carbón pulverizado (80%) y paja (20%) de 125 MW de potencia, Grena (LFC), de carbón y paja hasta al 50% de 17 MW y Rubkobing de parrilla vibrante (PV) de 2,3 MW y en donde se utilizó sólo paja. Las aleaciones que se ensayaron en estos estudios se muestran en la tabla IV. En la caldera de Vestkraft, apenas hubo diferencias cuando se utilizó carbón sólo comparado con cuando se utilizó paja y carbón conjuntamente; en cambio, en la caldera de tipo LFC sí que encontraron grandes diferencias ya que las velocidades de corrosión fueron entre 2 y 25 veces mayores que las velocidades de corrosión encontradas al quemar sólo carbón. En todos los casos, las velocidades de corrosión fueron altas. En la caldera con parrilla de tipo vibrante también se midieron, en todos los materiales, velocidades elevadas de corrosión. Concluyeron que la combustión de paja en calderas tipo CP era posible, pero había que tener en cuenta que el porcentaje de paja tenía que limitarse y, por otra parte, que este límite era desconocido. Por el contrario, la combustión de paja en calderas de tipo LFC y vibrantes, a altas temperaturas, producían un alto grado de corrosión. De esta forma, recomendaron, bien modificar el diseño de las plantas debido a que

el uso de materiales altamente aleados no reducía significativamente la corrosión ó bien aceptar el recambio periódico de los sobrecalentadores.

En otro artículo, Henriksen *et al.*^[57] informaron sobre corrosión selectiva en aceros austeníticos en una planta de lecho fluidizado, en la que se utilizó paja y carbón. En cambio, estos mismos investigadores no encontraron signos de corrosión selectiva cuando se añadió la misma proporción de paja a una suspensión de carbón pulverizado. Los autores sugieren que, en un sistema de combustión en suspensión, la temperatura en la zona de combustión es lo suficientemente alta para que los metales alcalinos volatilizados reaccionen con los silicatos de las cenizas volantes y, de esta forma, sean capturados por una fase sólida. Esto, quiere decir que los metales alcalinos ya no están disponibles como cloruros alcalinos gaseosos y, de esta forma, dichos compuestos ya no se depositan en los tubos sobrecalentadores. Frandsen *et al.*^[58] realizaron estudios de corrosión, elevando la temperatura de los sobrecalentadores para comprobar el efecto de la temperatura en plantas futuras. Los ensayos los realizaron en la planta de Rubkobing, utilizando paja de cereal como combustible. Prácticamente, no observaron corrosión en los tubos sobrecalentadores que tenían una temperatura de vapor de 450° C (se calcula, aproximadamente, que el metal se encuentra 30° C por encima del vapor), mientras que a partir de 550°

Tabla V. Plantas de biomasa que utilizan sólo paja de cereal como combustible.

Table V. Biomass plants fuel only with straw.

Planta	Consumo de paja(1.000t/año)	Temperatura del vapor (° C)	País
Rubkobing	25	450	Dinamarca
Masnado	35	520	Dinamarca
Sakskobing	40	540	Dinamarca
Avedore	150	580	Dinamarca
Elean	50	522	Inglaterra
Sangüesa	45	540	España

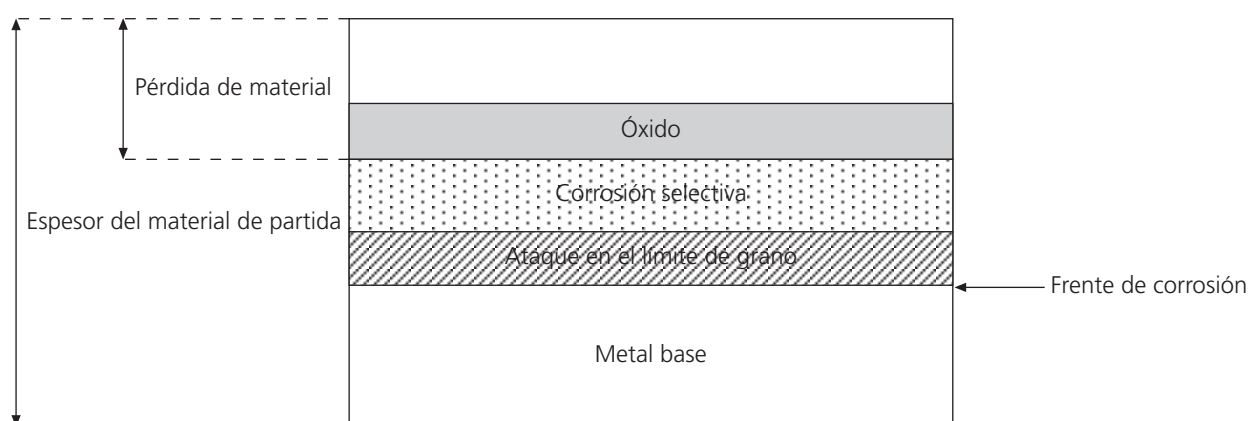


Figura 9. Estructura del ataque corrosivo de los aceros inoxidables austeníticos.

Figure 9. Corrosion attack structure of the austenitic stainless steels.

C la corrosión era muy alta. Los metales ensayados sufrieron una alta corrosión selectiva, donde el cloro atacó al cromo y al hierro en el acero, enriqueciéndose en níquel.

Salmeneja *et al.*^[35] informaron sobre una rotura de tubos sobrecalentadores en una caldera de lecho fluidizado, donde se quemaban cortezas provenientes de la industria maderera con un alto contenido en cloro, después de sólo seis meses de operación. Midieron velocidades de corrosión de 10 mm/año del acero martensítico (X20CrMoV12:1), a una temperatura del metal de 570-580° C, encontrando siempre altas concentraciones de cloruros en la intercara entre el metal y la capa de óxido, mientras que el hierro había difundido lejos del metal para formar una capa de óxido. Observaron, también, corrosión interna en los límites de grano. Después de esta primera fase de ensayos en plantas en las que se utilizó la co-combustión por medio de la mezcla de biomasa y carbón, se construyeron varias plantas para utilizar biomasa como combustible exclusivo. En la tabla V se enumeran las plantas actualmente existentes en Europa, que utilizan paja de cereal como combustible principal.

Montgomery *et al.*^[59-62] han sido los principales investigadores en centrarse en este tipo de plantas. Confirmaron lo ya observado en las primeras investigaciones y dieron más detalles sobre la descripción del ataque corrosivo. La morfología de la corrosión se puede resumir, de una forma general, en la figura 9. Se observa una extracción selectiva de cromo además de un ataque en los límites de grano, de tal forma, que el ataque corrosivo puede llegar a ser mayor de 0,5 mm/año. En los aceros austeníticos, la corrosión en los límites de grano es un precursor del ataque interior de los granos. Los productos de corrosión formados son óxidos de cromo y hierro que, normalmente, están presentes en la superficie de la muestra. En muchas ocasiones, el níquel también está presente en los productos de corrosión externos, como metal que no ha reaccionado. Es habitual detectar cloruros en el frente de corrosión ó cercanos. Los cloruros presentes en el frente de corrosión reaccionan para formar cloruros de cromo y, en la superficie de los granos, disminuyen su contenido en cromo. Sin embargo, se han encontrado granos adyacentes a los anteriores que no están afectados y que contenían

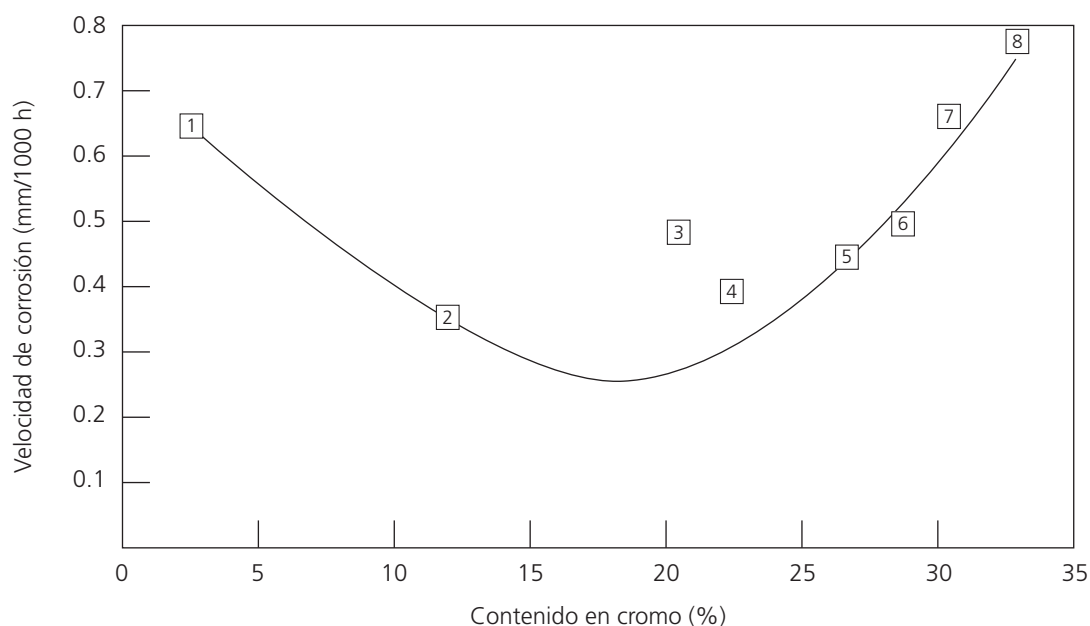


Figura 10. Velocidad de corrosión (mm/1.000h) en función del porcentaje en cromo de de diferentes aceros: 1) 10CrMo910 (2,2% Cr) 2) X20CrMoV121 (11% Cr) 3) Sanicro 63 (21,0% Cr) 4) Sanicro 38 (21,5% Cr) 5) Alloy A (24,0% Cr) 6) Sandvick 8RE 10 (25,0% Cr) 7) Sanicro 28 (27,0% Cr) 8) Alloy B (29,0% Cr).

Figure 10. Corrosion rate (mm/1.000h) in function of the chromium content of different steels: 1) 10CrMo910 (2,2% Cr) 2) X20CrMoV121 (11% Cr) 3) Sanicro 63 (21,0% Cr) 4) Sanicro 38 (21,5% Cr) 5) Alloy A (24,0% Cr) 6) Sandvick 8RE 10 (25,0% Cr) 7) Sanicro 28 (27,0% Cr) 8) Alloy B (29,0% Cr)

Tabla VI. Composición (%) de los materiales investigados en la planta de biomasa de Sangüesa, Navarra (España)

Table VI. Composition (%) of materials tested in the biomass plant at Sangüesa, Navarra (Spain)

	C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	Otros
347 CG	0,03	0,45	0,26	0,024	0,007	Resto	10,8	17,3	0,36	0,60	B:0,001
347 FG	0,03	0,26	0,40	0,029	0,007	Resto	12,0	18,4	0,36	0,60	B:0,002
316 LN	0,09	0,36	0,45	0,027	0,001	Resto	12,2	16,8	2,2	<0,01	N:0,11
Esshete 1250	0,05	0,20	0,56	0,010	0,002	Resto	9,9	15,3	<0,01	1,0	B:0,001
AC 66	0,08	0,56	0,20	0,024	0,002	Resto	32,0	27,6	<0,01	0,80	Ce:0,09
X20CrMoV	0,18	0,23	0,23	0,011	0,002	Resto	0,7	10,3	1,0	<0,01	V:0,25
IN 625	<0,01	0,45	0,40	<0,01	<0,01	3,3	Resto	21,5	8,5	4,0	Ti:0,24
IN 686	0,01	0,040	0,05	0,020	0,010	<0,01	Resto	21,0	16,0	<0,01	W:4,0

tanto cromo como oxígeno, demostrando que la presión parcial de oxígeno es suficientemente alta para convertir el cloruro de cromo en óxido de cromo, liberando cloro en forma gaseosa (Reacción (5)). No se ha hallado potasio en este área. Se han encontrado productos de corrosión conteniendo cloro, incluso a temperaturas inferiores a 500° C. La morfología de los productos de corrosión en las aleaciones austeníticas cambia gradualmente con la temperatura: cuando la temperatura del metal está por debajo de 500° C, se forma una capa de óxido protectora aunque, alrededor de 500-520° C, se puede inducir, tanto un ataque

por corrosión intergranular como la formación de una capa protectora. Las velocidades de corrosión, en este tipo de estudios, se determinan suponiendo una cinética de corrosión lineal con el tiempo. Esto, es claramente aceptable a temperaturas superiores a 500° C, en donde se forman capas no protectoras. Por debajo de 500° C, se forman capas más protectoras y la cinética es del tipo parabólico. La figura 10 resume una serie de datos para un rango de aleaciones entre 2,25-30% de cromo, que se ha expuesto en una planta de biomasa mediante probetas de ensayo. La velocidad de corrosión se presenta como mm/1.000h y se ha

medido en base a la suma de medidas metalográficas de pérdidas del metal y penetración interna, para dar la corrosión total. Hay que resaltar que los aceros con bajo contenido en cromo tienen una alta pérdida de metal, mientras que los aceros con un alto contenido en cromo se caracterizan por una importante corrosión interna. Estos resultados sugieren que existe una velocidad de corrosión mínima en los aceros con un contenido intermedio en cromo entre el 15 y el 18%. Berlanga-Labari y Fernández-Carrasquilla^[63] están realizando un proyecto de investigación con ensayos en la Planta de Biomasa de Sangüesa, Navarra (España) utilizando ocho materiales (tabla VI). Los primeros resultados confirman los publicados por Montgomery *et al.*^[61] sobre la morfología de la corrosión y demuestran la excesivamente alta velocidad de corrosión del acero martensítico (X20CrMoV12:1). No obstante, no hay que despreciar este tipo de aceros ferríticos-martensíticos, ya que aunque no presenten suficiente resistencia a la corrosión para utilizarlos como sobrecalentadores, sí son perfectamente válidos para otros componentes que forman parte de las calderas^[64].

7.3. Estudios de los depósitos formados sobre los tubos sobrecalentadores

En la corrosión de los materiales de los tubos sobrecalentadores influyen los siguientes factores, que a su vez están interrelacionados entre sí: temperatura del metal, temperatura y composición de los gases provenientes de la combustión de la biomasa y depósitos que se forman sobre los tubos. La influencia de los depósitos en la corrosión de los sobrecalentadores es algo en lo que están de acuerdo todos los investigadores. Normalmente, en todos los trabajos, se caracterizan físico-químicamente los depósitos. Jensen *et al.*^[65] publicaron un artículo exclusivamente dedicado a los depósitos, caracterizando estos en tres capas diferentes. Los depósitos de estudio pertenecían a la planta de Masnedo (Dinamarca) y tenían entre 2 y 15 cm de espesor. De las tres capas caracterizadas, la capa más interior contenía subcapas, principalmente de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{KCl}(\text{s})$ y $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$. La capa intermedia era la de mayor espesor y estaba empobrecida en cloro pero enriquecida en silicio, potasio y calcio. Finalmente, la capa exterior era la más dura y estaba formada, principalmente por silicatos. Andersson *et al.*^[66] se centraron en la influencia de la morfología de los depósitos de KCl sobre dos aceros inoxidables austeníticos (Aleación 310 y Sanicro 28). Finalmente, Sha y Spiegel^[67-69] estudiaron las reacciones entre partículas de $\text{KCl}(\text{s})$ con superficies metálicas de hierro, cromo y níquel. Como conclusión más importante, obtuvieron que, a 300° C, ya existe una reacción química entre el $\text{KCl}(\text{s})$ y el hierro.

7.4. Últimos estudios realizados y perspectivas para investigaciones futuras

En el apartado anterior se ha revisado el comportamiento de las aleaciones con las que se han fabricado los tubos sobrecalentadores para las plantas de biomasa construidas durante los últimos años. Estos materiales han trabajado en temperaturas que se consideran conservadoras. Para poder aumentar, en el futuro, la temperatura del vapor de una forma significativa (en un primer paso, hasta 600° C) y, por lo tanto, la eficiencia de las plantas, se están realizando muchas investigaciones para mejorar la resistencia de los sobrecalentadores. Se ha demostrado^[69-75] que el cromo no es un elemento efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones en base hierro y níquel, en medios de sales alcalinas cloradas, cuando las temperaturas están próximas a 600° C. La explicación general se debe a que el $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ tiene como cromato una alta solubilidad en mezclas fundidas de $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$. A partir de estos resultados, existen dos estrategias desde el punto de vista metalúrgico: la primera, es cambiar la composición de los aleantes, de una forma sustancial y, la segunda, modificar la superficie mediante recubrimientos que formen capas protectoras.

7.4.1. Estudio del comportamiento de aleaciones desarrolladas recientemente

El principal aleante que se está estudiando como alternativa al cromo es el aluminio, debido a que este elemento forma una capa de alúmina que se ha demostrado más protectora que la capa de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ ^[76-81]. En un artículo reciente, Spiegel *et al.*^[82] han estudiado el efecto de depósitos fundidos de NaCl-KCl en la degradación de aleaciones de Fe-Cr , Fe-Al y de Ni-Al . Los resultados indican, claramente, que un alto contenido en aluminio para las aleaciones Fe-Al y Ni-Al es muy efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión a mezclas de sales fundidas de NaCl-KCl .

7.4.2. Estudio del comportamiento de recubrimientos

Un método muy eficaz para mejorar las propiedades de los sobrecalentadores comerciales actuales es el uso de recubrimientos. Lo que se demanda para estas capas es una buena adherencia al sustrato y una baja concentración de óxidos y porosidad. Existen varios métodos para fabricar tubos sobrecalentadores bimetalicos: mediante co-extrusión^[83], por

soldadura^[84], por difusión^[85-87], proyección térmica^[88] y láser^[89]. Respecto a los materiales utilizados, se suelen utilizar aceros ferríticos e inoxidables como sustrato y recubrimientos altamente aleados. Así, por ejemplo, Higuera *et al.*^[90] compararon diferentes métodos de proyección térmica de una aleación de níquel (NiCrMoAlFe) sobre un acero inoxidable. La proyección térmica de alta velocidad (PTAV) es, posiblemente, el método más competitivo para producir recubrimientos de alta calidad. Los materiales más utilizados para mejorar la resistencia a la corrosión en las calderas, mediante este método, han sido en base níquel y con un alto contenido en cromo y, en menores proporciones, otros aleantes como el silicio y el molibdeno^[91 y 92]. Finalmente, se ha informado del buen comportamiento de recubrimientos intermetálicos como el Fe₃Al^[93].

Uusitalo *et al.* han estudiado el comportamiento de recubrimientos de diferentes aleaciones, tanto en condiciones oxidantes^[94] como reductoras^[95], en ambientes clorados. En atmósferas oxidantes^[94], realizaron ensayos de recubrimientos mediante (PTAV) fundidos con láser y por difusión de cromo. Concluyeron que, es necesario optimizar los parámetros de proyección para mejorar la resistencia a la corrosión y que la fusión por láser incrementaba considerablemente la resistencia a la corrosión debido a que homogenizaba la estructura del recubrimiento. En condiciones reductoras, utilizaron las tres mismas técnicas que para las condiciones oxidantes a 550° C. Los aceros ferríticos se cubrieron de una espesa capa de óxidos y sulfitos de hierro, detectándose una severa exfoliación de sulfitos de hierro en la parte externa. La resistencia de los aceros austeníticos fue considerablemente mejor que la de los ferríticos, detectándose una capa interna de Cr₂O₃(s) y una externa de sulfito de níquel. También, observó ataque interno debajo de la capa de Cr₂O₃(s). Al igual que para las condiciones oxidantes, la técnica de PTAV mediante láser se mostró más efectiva que la técnica (PTAV), debido a que no dejaba penetrar las especies corrosivas.

Respecto al resto de técnicas de aplicación de recubrimientos, el uso de soldadura^[84] no es muy efectivo debido a la migración del hierro del material base al recubrimiento originado por las altas temperaturas necesarias para la soldadura. Este problema no ocurre al utilizar las técnicas de proyección térmica^[88].

Finalmente, no hay que olvidarse de dos técnicas importantes de modificación de superficies, como son la implantación iónica y deposición química en fase vapor. Existen investigaciones realizadas utilizando dichas técnicas^[96-98] para mejorar las propiedades frente a la oxidación a altas temperaturas.

8. MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS SOBRECALENTADORES EN PLANTAS DE BIOMASA

Debido a que el interés final de los operadores de las plantas de biomasa es saber cuál es la vida operativa de los sobrecalentadores, en la actualidad, se están realizando intentos de modelizar el comportamiento de dichos componentes. A diferencia de las centrales térmicas, donde el factor principal a tener en cuenta es la resistencia mecánica a altas temperaturas, en las plantas de biomasa, el factor primordial es la resistencia a la corrosión. Debido a los muchos factores que influyen el proceso de la corrosión en las plantas de biomasa, el cálculo de la vida operativa de un tubo sobrecalentador es mucho más impreciso que en el caso de las plantas térmicas. Para obtener dicha información es necesario el trabajo coordinado de varios grupos de investigación, tal y como se describe en los proyectos de investigación europeos que se van citar a continuación. Previamente a la modelización, es necesario tener una base de datos del comportamiento de diferentes materiales en las condiciones de operación de las calderas, tal y como se ha realizado con el proyecto europeo COST522^[99]. OPTICORR^[100] es el proyecto europeo más ambicioso de modelización del comportamiento de los materiales en plantas de incineradoras y de co-combustión. Dicho proyecto se basa en desarrollar herramientas de modelización para la oxidación activa y corrosión a altas temperaturas, con objeto de predecir las pérdidas de metal en función de las condiciones de servicio. Las condiciones experimentales (composición de los depósitos y temperaturas empleadas) empleadas hasta ahora son más propias de las plantas incineradoras que de las plantas de biomasa ó de co-combustión, por lo que los resultados no son extrapolables, aunque, por otra parte, la metodología de estudio es perfectamente aplicable a las plantas de biomasa, sin más que variar las condiciones experimentales. Recientemente, A.Encinas-Oropesa *et al.*^[101] han modelizado el comportamiento de cinco diferentes aleaciones (acero 1 Cr, acero 2¹/₄ Cr, X20CrMoV121, TP347H e Inconel 625) mediante ensayos en el laboratorio, simulando la combustión de una planta de co-combustión de carbón y 20% de biomasa (paja de cereal ó madera) durante 1.000 h de ensayo. Concluyeron que se necesita más información sobre diferentes características de la caldera (composición del gas, distribución del tamaño de las partículas, temperaturas del gas y del metal, etc) para obtener modelos más fiables.

Finalmente, hay que destacar el trabajo realizado por Del Campo^[102] sobre la modelización del comportamiento de cloruros alcalinos y especies volátiles procedentes del carbón, para plantas de energía de lecho fluidizado circulante (LFC).

9. CONCLUSIONES

El cloro, en determinadas condiciones puede causar corrosión acelerada produciendo un aumento de la oxidación, pérdida de metal, ataque interno y capas de óxidos sueltas y no adherentes. La presencia de cloro cerca del metal está relacionada con los metales alcalinos, especialmente cuando están presentes en los depósitos. El mecanismo de corrosión más aceptado es el mecanismo de oxidación activa. La temperatura del vapor de los sobrecalentadores se debe limitar a 540-550° C para no favorecer el mecanismo de corrosión por sales fundidas, lo cual, aumentaría considerablemente las velocidades de corrosión.

La experimentación se puede realizar ensayando los tubos sobrecalentadores en la caldera y en el laboratorio. En este último caso, hay que tener cuidado al extrapolar las velocidades de corrosión obtenidas en experimentos de corta duración, para predecir el tiempo de vida de los sobrecalentadores. En este sentido, está claro que la modelización es la herramienta clave para predecir la vida operativa de las aleaciones aunque, para ello, es necesario el trabajo coordinado de muchos investigadores, tal y como ocurre en el proyecto europeo OPTICORR.

Existen dos estrategias para evitar los problemas de corrosión en plantas de biomasa y, de esta forma, favorecer nuevos proyectos. La primera, es tratar de evitar la formación de depósitos de KCl (s) sobre los tubos y, la segunda, pretende encontrar nuevas aleaciones resistentes al ataque del cloro. La ciencia metalúrgica tiene mucho que aportar respecto a esta segunda opción.

REFERENCIAS

- [1] L.L. BAXTER, T.R. MILES, B.M. JENKINS Y D. DAYTON, The behaviour of inorganic material in a biomass-fired power boilers-field and laboratory experiences, vol. II of Alkali deposits found in a biomass power plants, *National Renewable Energy Laboratory (Eds.)*, Colorado, EE.UU., 1996.
- [2] B. SANDER, *Biomass Bioener.* 10 (1997) 122-177.
- [3] L.L. BAXTER Y H.P. NIELSEN, *Proc. American Chemical Society Fuel Division*, Bringham, EE.UU., 1997, pp. 154.
- [4] H.P. NIELSEN, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Técnica de Dinamarca, 1998.
- [5] H.P. MICHELSEN, O.H. LARSEN Y F.J. FRANDSEN, *Fuel Process. Technol.* (1998) 54-59.
- [6] P.L. DANIEL Y R.A. RAPP, *Advances in Corrosion Science and Technology, Vol 5.*, Plenum Press (Eds), Nueva York, EE. UU., 1976.
- [7] K.N. STRAFFORD, P.K. DATTA Y G. FOSTER, *Mat. Sci. Eng. A* 120 (1989) 61-68.
- [8] A.S. KIM Y M.J. McNALLAN, *Corrosion* 46 (1990) 746-755.
- [9] S.Y. LEE Y M.J. McNALLAN, *Corrosion* 47 (1991) 868-874.
- [10] V.A.C. HAANAPPEL, N.W.J. HAANAPPEL Y T. FRANDSEN, *Corrosion* 48 (1992) 812-821.
- [11] H. CHU, P.K. DATTA, J.S. GRAY Y K.N. STRAFFORD, *Corros. Sci.* 35 (1993) 1091-1098.
- [12] H.J. GRABKE, M. SPIEGEL Y E. REESE, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1.023-1.043.
- [13] Y.N. CHANG Y F.I. WEI, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 3.693-3.698.
- [14] Y. IHARA, H. OGHAME, K. SAKIYAMA Y K. HASHIMOTO, *Corros. Sci.* 23 (1983) 167-181.
- [15] J.N. HARB Y E.E. SMITH, *Prog. Energ. Combust.* 16 (1990) 169-190.
- [16] M.K. HOSSAIN Y R.J. SAUNDERS, *Oxid. Met.* 12 (1978) 1-22.
- [17] P.A. ALEXANDER, *The Mechanics of Corrosion by Fuel Impurities*, Londres, U.K., 1963, pp. 571.
- [18] R.C. JOHN, *High Temperature Corrosion in Energy Systems*, AIME (Eds), EE.UU., 1984, pp 501.
- [19] C.J. WANG, C.C. TSAUR Y J.C. ROCK, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 445-453.
- [20] C.J. WANG, J.W. LEE Y J.G. DUH, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 3.619-3.628.
- [21] C.J. WANG, Y.C. CHANG Y Y.H. SU, *Oxid. Met.* 59 (2003) 115-133.
- [22] C.J. WANG Y C.C. LI, *Oxid. Met.* 61 (2004) 485-505.
- [23] C.J. WANG Y T.T. HE, *Oxid. Met.* 58 (2002) 234-242.
- [24] C.J. WANG Y J.S. LIN, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 123-129.
- [25] C.J. WANG Y Y.C. CHANG, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 151-161.
- [26] P. HANCOCK, *Mater. Sci. Tech.* 88 (1987) 303-311.
- [27] Y. SHINATA, F. TAKAHASHI Y K. HASHIURA, *Mater. Sci. Eng.* 87 (1987) 399-405.
- [28] H. FUJIKAWA Y N. MARUYAMA, *Mater. Sci. Eng. A* 120 (1989) 301-306.
- [29] N. HIRAMATSU, Y. UEMATSU, T. TANAKA Y M. KINUGASA, *Mater. Sci. Eng. A* (120) 301-306.

- [30] L.D. PAUL Y P.L. DANIEL, *Mater. Perform.* 27 (1989) 22-25.
- [31] K. GOTTHJAELP, P. BRONSTED, P. JANSEN, J. MARKUSSEN, M. MONTGOMERY Y E. MAAHAN, *High Temperature Corrosion in Biomass Incineration Plants*, Project nº 1323/95-0008, Universidad Técnica de Dinamarca, 1996.
- [32] A.J.B. CUTLER, W.D. HALSTEAD, J.W. LAXTON Y C.G. STEVENS, *J. Eng. Power* 93 (1971) 307.
- [33] P.D. MILLER, H.H. KRAUSE, J. ZUPAN Y W. BOYD, *Corrosion* 28 (1972) 272
- [34] D.A. VAUGHAN, H.H. KRAUSE Y W.D. BOYD, *Proc. International Conference of Ash Deposits and Corrosion from impurities from combustion gases*, Henniker, New Hampshire, EE.UU., 1997, pp. 473.
- [35] K. SALMENEJA, K. MAKELA, M. HUPA Y R. BACKMAN, *J. Int. Energy* 69 (1996) 155-162.
- [36] M. SPIEGEL, H.P. GRABKE, *Incineration Industrial and Municipal Waste*, R.W. Bryers (Eds), Nueva York, EE.UU., 1978, pp 758.
- [37] P. KOFSTAD, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science (Eds), New York, EE.UU., 1988.
- [38] N. OTSUKA, T. KUDO Y Y. SAITO, *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, Elsevier (Eds), Amsterdam, Holanda, 1992.
- [39] A. KARLSSON, P.J. MOLLER Y V. JOHANSEN, *Corros. Sci.* 30 (1990) 153-158.
- [40] Y. SCHINATA, *Oxid. Met.* 27 (1987) 315-332.
- [41] Y. SCHINATA Y Y. NISHI, *Oxid. Met.* 26 (1986) 201-216.
- [42] W.T. REID, *External Corrosion and Deposits*, Ed Elsevier, Nueva York, EE.UU., 1971.
- [43] A.J.B. CUTLER Y E. RAASK, *Corros. Sci.* 21 (1981) 789-800.
- [44] R.A. RAAP, *Corrosion* 42 (1986) 568.
- [45] *Guidelines for methods of testing for research in high temperature corrosion*, European Federation of Corrosion Publications (Eds), nº 14, 1995.
- [46] S. SRODA Y S. TUURNA, *Mater. Corros.* 57 (2006) 244-251.
- [47] S. SRODA Y M. MAKIPAA Y S.C. CHA, *Mater. Corros.* 57 (2006) 176-181.
- [48] S. SRODA, D. BAXTER Y M. ARPONEN, *Mater. Corros.* 56 (2005) 791-795.
- [49] S. SRODA, S. TUURNA, Y K. PENTTILA, *Mater. Sci. Forum* 461-464 (2004) 981-988.
- [50] M. MAKIPAA, D. BAXTER Y S. SRODA, *Mater. Sci. Forum* 461-464 (2004) 989-997.
- [51] V. HIGUERA-HIDALGO, F.J. BELZUNCE-VARELA Y J. RIBA-LOPEZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 204-211.
- [52] F. ALMERAYA, A. MARTINEZ-VILLAFANE Y C. GAONA, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 11-17
- [53] E. OTERO, A. PARDO, M.C. MERINO, M.V. UTRILLA, M.D. LOPEZ Y J.L. DEL PESO, *Oxid. Met.* 51 (1999) 507-525.
- [54] E. OTERO, A. PARDO, F.J. PEREZ, M.V. UTRILLA Y T. LEVI, *Oxid. Met.* 49 (1998) 467-484.
- [55] E. OTERO, A. PARDO, F.J. PEREZ, M.V. UTRILLA, T. LEVI, M.L. CASADO Y M.C. MERINO, *Mater. Sci. Forum* 251-254 (1997) 519-526.
- [56] N. HENRIKSEN, O.H. LARSEN Y R. BLUM, *Proc. VGB Conference in Corrosion in Power Plants*, 1995, pp. 1-10.
- [57] N. HENRIKSEN, O.H. LARSEN Y R. BLUM, *Proc. 9 th European Bioenergy Conference*, Loughborough, U.K., 1996.
- [58] F.J. FRANDSEN, K. DAM-JOHANESSEN Y H.P. MICHELSEN, *Fuel Process. Technol.* 54 (1998) 95-108.
- [59] M. MONTGOMERY Y A. KARLSSON, *Mater. Corros.* 50 (1999) 579-584.
- [60] M. MONTGOMERY, A. KARLSSON Y O.H. LARSEN, *Mater Corros.* 53 (2002) 121-131.
- [61] M. MONTGOMERY, A. KARLSSON Y O.H. LARSEN, *Mater. Corros.* 53 (2002) 185-194.
- [62] M. MONTGOMERY, A. KARLSSON Y O.H. LARSEN, *Proc. VDI Conference*, Alemania, 2002.
- [63] C. BERLANGA-LABARI Y J. FERNÁNDEZ-CARRASQUILLA, *Proc. Eurocorr 05, European Federation of Corrosion* (Eds), Lisboa, Portugal, 2005.
- [64] I. GUTIÉRREZ-URRUTIA, I. GALLEGO, M.L. NÓ Y J.M. SAN JUAN, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 98-102.
- [65] P.A. JENSEN, F.J. FRADSEN, K. DAM-JOHANESSEN, J. HANSEN, N. HENRIKSEN Y J. JANSEN, *Enero. Fuel.* 18 (2004) 378-384.
- [66] P. ANDERSSON, M. NORELL Y R. GAUTHERON, *Mater. Sci. Forum* 461-464 (2004) 1.015-1.022.
- [67] S. C. CHA Y M. SPIEGEL, *Mater. Corros.* 56 (2006) 159-164.
- [68] S.C. CHA Y M. SPIEGEL, *Corros. Eng. Sci. Tech.* 40 (2005) 249-254.
- [69] S.C. CHA Y M. SPIEGEL, *Corrosion* 61 (2005) 743-750
- [70] A. ZAHSE, H.P. GRABKE Y M. SPIEGEL, *Mater. Corros.* 50 (1999) 561-578.
- [71] Y. UEMATSU, N. HIRAMATSU, T. TANAKA Y M. KINUGASA, *Mater. Sci. Eng. A* 120-121 (1989) 319-328.
- [72] Y. LI, Y.S. NIU Y W.T. WU, *Mater. Sci. Eng A* 345 (2003) 64-69.
- [73] Y. SHINATA, *Oxid. Met.* 27 (1987) 201-209.
- [74] Y.S. LI, M. SPIEGEL Y M. SANCHEZ-PASTEN, *Mater. Sci. Forum* 461-464 (2004) 1.047-1.054.

- [75] F. WANG Y Y. SHU, *Oxid. Met.* 59 (2003) 201-214.
- [76] Y. S. LIU Y M. SPIEGEL, *Oxid. Met.* 61 (2004) 303-308.
- [77] C.J. WANG Y Y.C. CHANG, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 151-161.
- [78] F.H. STOTT Y G.C. WOOD, *Mater. Sci. Tech.* 4 (1988) 1072-1078.
- [79] F.A. LANG Y Z.M. YU, *Intermetallics* 11 (2003) 135-141.
- [80] G. HAN Y W.D. CHO, *Oxid. Met.* 58 (2002) 391-413.
- [81] Y. KAWAHARA, *Corros. Sci.* 44 (2002) 223-245.
- [82] Y.S. LI, M. SPIEGEL Y S. SHIMADA, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 217-223.
- [83] E.P. LATHAN, D.B. MEADOWCROFT Y L. PINDER, *Mater. Sci. Tech.* 5 (1989) 813-815.
- [84] U. BRILL Y G.K. GROSSMANN, *Proc. Corrosion 2001*, Paper n°170, NACE (Eds.), Houston, EE.UU.
- [85] J. STRINGER, *Surf. Coat. Tech.* 108-109 (1998) 1-9.
- [86] V. ROHR, M. SCHUTZE, E. FORTUNA, A. MILEWSKA Y F.J. PEREZ, *Mater. Corros.* 56 (2006) 874-881.
- [87] V. ROHR, A. DONCHEV, M. SCHUTZE, A. MILEWSKA Y F.J. PEREZ, *Corr Eng. Sci. Tech.* 40 (2005) 226-232.
- [88] E.J. MORGAN-WARREN, *Weld Met. Fab.* 60 (1992) 21-22.
- [89] M.S. BREENAN Y R.C. GASSMANN, *Proc. Corrosion 2000*, Paper n° 235, NACE (Eds), Orlando, EE.UU.
- [90] V. HIGUERA-HIDALGO, F.J. BELZUNCE-VARELA, S. POVEDA-MARTÍNEZ *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 347-351.
- [91] C.J. WANG Y C.C. LI, *Surf. Coat. Tech.* 177-178 (2004) 37-43.
- [92] C.J. WANG, J.W. LEE Y T.H. TWU, *Surf. Coat. Tech.* 163-164 (2003) 37-44.
- [93] Y.S. LI, M. SPIEGEL Y S. SHIMADA, *Mater. Lett.* 58 () 3.787-3.791.
- [94] M.A. UUSITALO, P.M.J. VUORISTO Y T.A. MANTYLA, *Mater. Sci. Eng. A* 346 (2003) 168-177.
- [95] M.A. UUSITALO, P.M.J. VUORISTO Y T.A. MANTYLA, *Surf. Coat. Tech.* 161 (2002) 275-285.
- [96] P. PÉREZ, F.J. PÉREZ, C. GÓMEZ Y P. ADEVA, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 255-259.
- [97] F.J. PÉREZ, J.A. TRILLERO, M.A. HIERRO, A. MILEWSKA, M.C. CARPTINTERO Y F.J. BOLIVAR, *Mater Sci Forum* 461-464 (2004) 313-319.
- [98] D.A. SKOBIR M. SPIEGEL, A MILEWSKA, F.J. PÉREZ, V. ROHR Y M. SCHUTZE, *Proc. Eurocorr 2005*, European Federation of Corrosion (Eds), Lisboa, Portugal, 2005.
- [99] N.J. SIMMS, S.R.J. SAUNDERS, S. OSGERBY Y J.E. OAKEY, *Mater. High Temp.* 20 (2003) 137-151.
- [100] L. HEIKINHEIMO, D. BAXTER, K. HACK, M. SPIEGEL, M. HAMALAINEN, U. KRUPP, K. PENTTILA Y M. ARPONEN, *Mater. Corros.* 57 (2006) 230-236.
- [101] A. ENCINAS-OROPESA, N.J. SIMMS, P.J. KILGALLON, S. TURNA Y J.E. OAKEY, *Proc. Eurocorr 2005*, European Federation of Corrosion, Lisboa (Eds), Portugal, 2005.
- [102] E.ARIAS DEL CAMPO, A. KEER-RENDON, L. MANZANARES-PAPAYANOPOULOS Y R. BAUTISTA- MARGULIS, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2003) 15-22.